

文章编号: 1006-3471 (2006) 02-0177-06

氢气泡模板法电沉积制备三维多孔铜薄膜

孙雅峰, 牛振江*, 岑树琼, 李则林

(浙江师范大学物理化学研究所, 浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江 金华 321004)

摘要: 应用阴极析氢气泡模板法电沉积制备三维多孔铜薄膜, 基础电解液组成为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$. 研究了电流密度 ($0.5 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)、温度 ($20 \sim 70^\circ\text{C}$)、支持电解质 (Na_2SO_4) 以及添加剂 HCl 和聚乙二醇 (PEG) 等对薄膜的孔径大小和孔壁结构的影响. 扫描电子显微镜 (SEM) 分析表明, 降低镀液温度和添加 Na_2SO_4 、PEG 都可降低孔径的大小, 但对孔壁结构无影响. 加入微量的氯离子可显著改变薄膜的孔壁结构, 得到孔壁结构较为致密的三维多孔铜电极. 循环伏安 (CV) 测试结果显示三维多孔铜薄膜电极在碱性条件下电氧化甲醇的电流密度比光滑铜电极提高了近 20 倍.

关键词: 氢气泡模板; 电沉积; 多孔铜

中图分类号: O 646

文献标识码: A

三维多孔金属电极具有较大的比表面积和贯通的结构, 有利于电极与气相或液相介质的充分接触和电子传递, 在燃料电池、电化学电容器和电化学传感器等领域都有广泛的应用^[1], 国内外利用各种模板法^[2-4]和合金的选择性电化学溶出法^[5]等成功制备了高孔隙率的多孔金属材料, 但这些方法制备过程都较为复杂. 研究表明, 在高度阴极极化的条件下, 利用阴极析出的氢气泡“模板”进行电沉积, 由于金属离子只能在气泡之间的空隙被还原并形成多孔的沉积层, 从而快速简便地制备出三维多孔金属薄膜^[6-8].

以随机生长变化的阴极析氢气泡作为“模板”进行电沉积, 如何控制气泡的大小以及孔壁上金属沉积层的结构成为需要解决的关键问题. Shin 等^[7]的研究表明, 在沉积电流密度和沉积层厚度均相同的条件下, 镀液中的铜离子浓度对孔径的大小基本上无影响, 但添加乙酸可减小孔径的大小, 添加 Cl^- 离子则显著改变孔壁的结构. 本文着重研究电流密度、镀液的温度及支持电解质、添加剂对三维多孔铜沉积层的形貌、孔壁结构的影响, 初步测试了多孔铜薄膜电极在碱性溶液中电氧化甲醇的行为.

1 实验部分

1.1 三维多孔铜薄膜的电沉积

根据文献 [6-8] 及作者前期探索, 本文选择了组成为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4 + 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的溶液作为基础镀液, 添加剂为 Na_2SO_4 、 HCl 和 PEG 等. 工作电极为 0.25 cm^2 的紫铜片 (99.9%), 大面积的紫铜片为阳极, 电流密度 $0.5 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 镀液温度 $20 \sim 70^\circ\text{C}$. 实验前工作电极经过除油、稀盐酸浸蚀和二次水洗清. 电沉积后沉积层用二次水反复冲洗后干燥. 为便于比较, 根据不同沉积条件下的电流效率调节沉积时间, 使沉积层的质量保持为 $20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.2 沉积层的表征

沉积层的形貌由扫描电子显微镜 (SEM) (KYKY2800B SEM, 中科科仪) 观察, 加速电压 25 kV , 沉积层的结构用 X 射线衍射仪 (XRD) (PW 3040/60, 荷兰 Philips 公司) 分析, Cu 靶 (Cu_K), 管电压 40 kV , 管电流 40 mA .

循环伏安 (CV) 测试使用 CH 1660B 电化学工

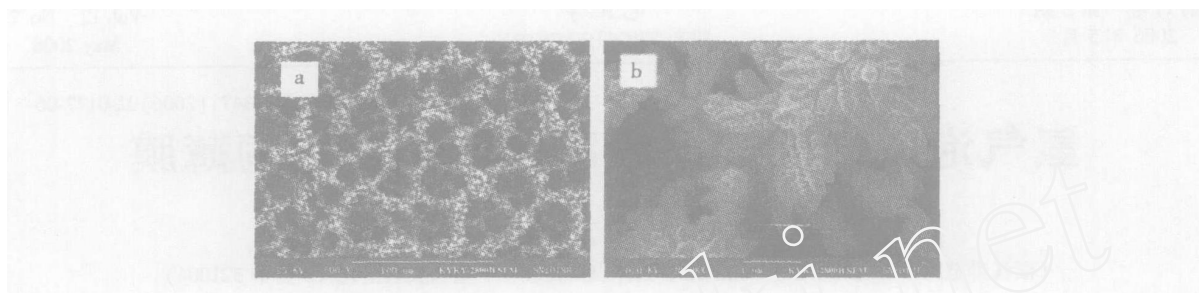


图 1 三维多孔铜薄膜的 SEM 形貌

Fig 1 SEM images of the 3-D porous copper film electrodeposited in base electrolyte of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4 + 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 10 s, 20 s. Magnification: a) $\times 100$ b) $\times 3000$

作站(上海辰华).工作电极为三维多孔铜薄膜(表面积为 0.25 cm^2), Pt 片为对电极,饱和硫酸亚汞电极(SMSE)电极为参比电极.溶液分别为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ 和 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇溶液,扫描电位区间 $-1.75 \sim -0.6 \text{ V}$ (vs SMSE),扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

实验溶液均用分析纯以上试剂,二次水配制.

2 结果与讨论

图 1 为使用上述基础镀液,在 20°C 、 $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下电沉积 10 s 得到的三维多孔铜薄膜的表面形貌.从图 1a 可见,该薄膜表面呈较均匀的三维多孔形貌,表面的主孔径约为 $30 \mu\text{m}$,孔壁长出枝晶且具有更小的孔结构(图 1b).为避免铜基底对薄膜结构分析的干扰,图 2 示出在镍基底上沉积的多孔铜薄膜的 XRD 衍射特征,结果显示该多孔薄膜主要由金属态的铜构成(镍基底的衍射峰以 * 标识).

2.1 电流密度和温度的影响

图 3 为使用基础镀液,于 20°C 不同电流密度 ($0.5 \sim 6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下电沉积的多孔铜薄膜 SEM

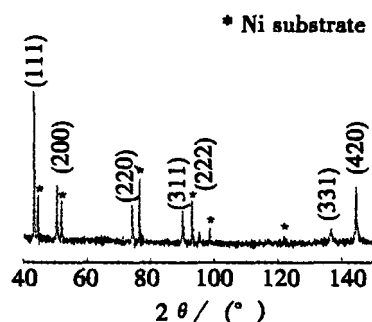


图 2 三维多孔铜薄膜的 XRD 衍射特征
(薄膜沉积条件同图 1)

Fig 2 XRD pattern of the 3-D porous copper film electrodeposited in base electrolyte of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4 + 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 10 s, 20 s

照片,电流密度下铜的沉积量均相同.图 3a 表明,当电流密度为 $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,由于阴极析氢缓慢,无法生成三维多孔的结构,提高电流密度至 $1.0 \sim 6.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间,则薄膜上孔径的大小和孔的密度基本相同(图 3b, c),可见在这一实验范围内,电流密度的改变对铜沉积层的形貌无明显的影响.

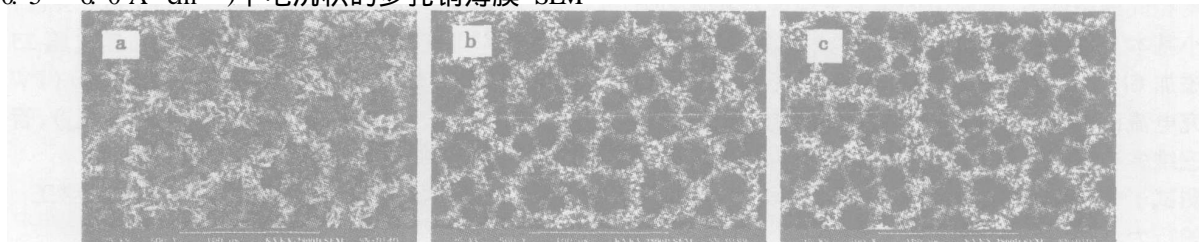


图 3 不同电流密度下电沉积的多孔铜薄膜的 SEM 形貌

镀液组成和温度同图 1, 电流密度 $/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$: a) 0.5, b) 3.0, c) 6.0

Fig 3 SEM images of the porous copper film electrodeposited in base bath at 20°C with different current densities $/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$: a) 0.5, b) 3.0, c) 6.0

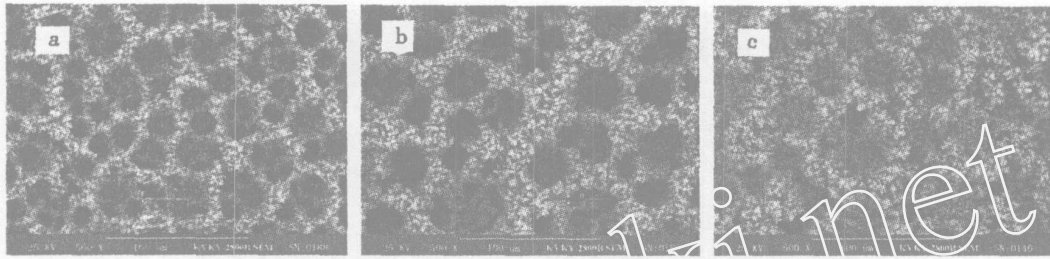


图 4 不同温度下电沉积的多孔铜薄膜的 SEM 形貌

Fig 4 SEM images of the porous copper film created in base bath at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ with different temperatures
 $T/$ a) 20, b) 35, c) 70

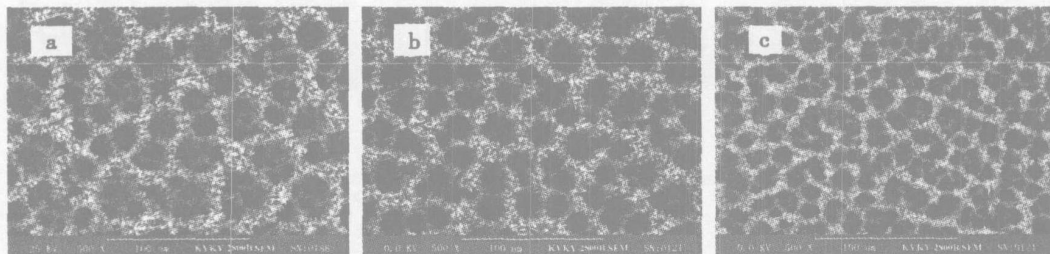
图 5 以不同 Na_2SO_4 浓度的基础溶液电沉积多孔铜薄膜的 SEM 照片

Fig 5 SEM images of the porous copper film electodeposited in base bath with different concentration of Na_2SO_4 at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 20 Na_2SO_4 concentration / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$: a) 0, b) 0.5, c) 1.5

Shin 等^[7]已经报道,当固定其它条件,而镀液中的 CuSO_4 浓度于 $0.2 \sim 0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 之间或 H_2SO_4 的浓度在 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 范围内改变时,都不影响薄膜孔径的大小,本文的结果与此类似,总之,形成的氢气泡“模板”大小与其阴极电流密度、镀液中 CuSO_4 或者 H_2SO_4 的浓度均基本无关,但其原因尚待进一步探讨。

改变镀液温度必然同时改变电极反应的速率和镀液的粘密度,二者都会影响气泡“模板”的生长情况。图 4 给出了用基础镀液在不同温度 ($20 \sim 70$) 下以 $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度电沉积的多孔铜薄膜的表面形貌。如图,随着镀液温度的升高,沉积层的孔径增大,孔壁变厚。这主要是由于温度升高加速了气泡间的凝聚^[9-10],从而使“模板”气泡增大,沉积层的孔径也因此而增大。实验表明,倘如镀液温度超过 60 ,只能得到半球形孔状结构的多孔表面,更高温度下则不能形成多孔的沉积层(图 3c)。

2.2 支持电解质和添加剂的影响

图 5 为于基础镀液添加不同浓度的 Na_2SO_4 ,

以 $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度电沉积的三维多孔铜薄膜的 SEM 照片。显示当镀液中加入 Na_2SO_4 作为支持电解质后,其沉积层的孔径随 Na_2SO_4 增加而减小,如图,当 Na_2SO_4 浓度从 0 (a) 增至 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (c) 时,膜的孔径减小了约 50%,孔壁变薄,但 Na_2SO_4 的添加对孔壁结构无明显影响。这可能是因为液相介质中的气泡凝聚是气泡之间的范德华力克服双电层斥力而后排开气泡间的液膜而凝聚在一起的过程,如果镀液中含有高浓度的无机盐,则无机离子在气/液界面上的吸附可增强气泡之间的双电层斥力,抑制了气泡的凝聚^[11-15],从而形成了较小的氢气泡模板,并减小沉积层的孔径。

一般的酸性镀铜工艺常添加 Cl^- 、PEG 等来细化晶粒、改善铜镀层的性能。有关 Cl^- 和 PEG 对铜电沉积过程的影响已有许多报道^[16-17],其影响作用大多认为是 Cl^- 在电极表面活性点的强烈吸附或者是 Cl^- 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 初步放电生成的 $\text{Cu}(\text{I})$ 化合生成 CuCl 以及它的各种络合物,阻碍了铜离子的进一步还原和电结晶过程。若溶液中同时存在 Cl^- 和 PEG,两种添加剂之间还会产生协同作用,更强

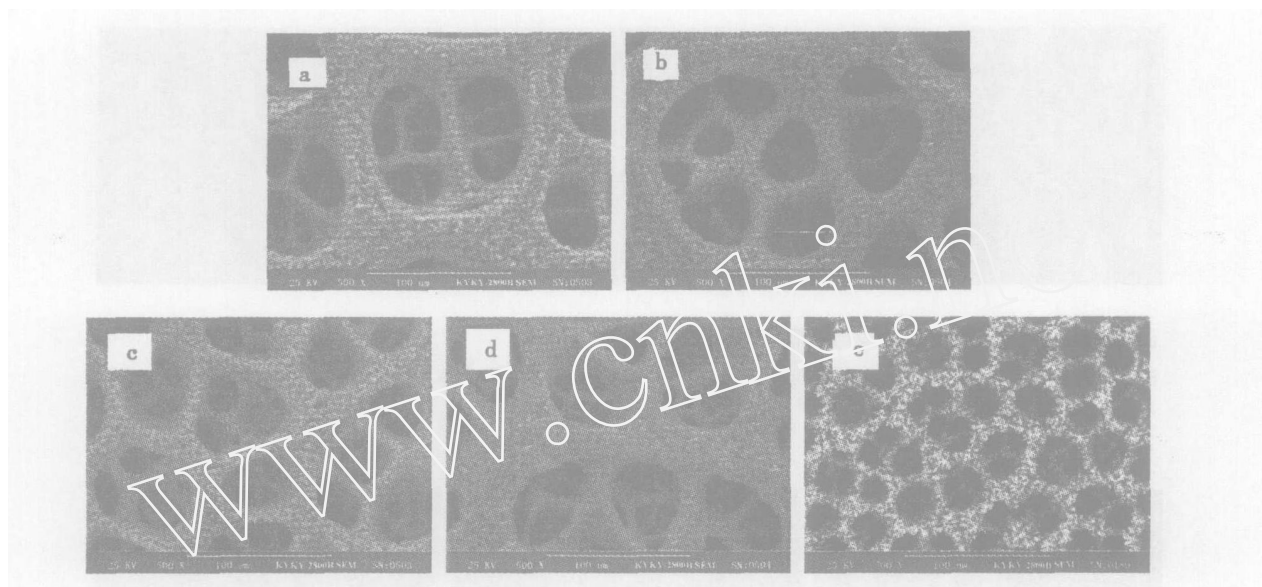


图 6 HCl和 PEG添加物对多孔铜薄膜形貌的影响

Fig 6 Influences of HCl and PEG on the morphologies of porous copper films electrodeposited in base bath containing different additives at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 20 concentration of the additives: a) $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$, b) $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$, c) $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl} + 2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PEG}$, d) $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl} + 2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PEG}$, e) $2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PEG}$

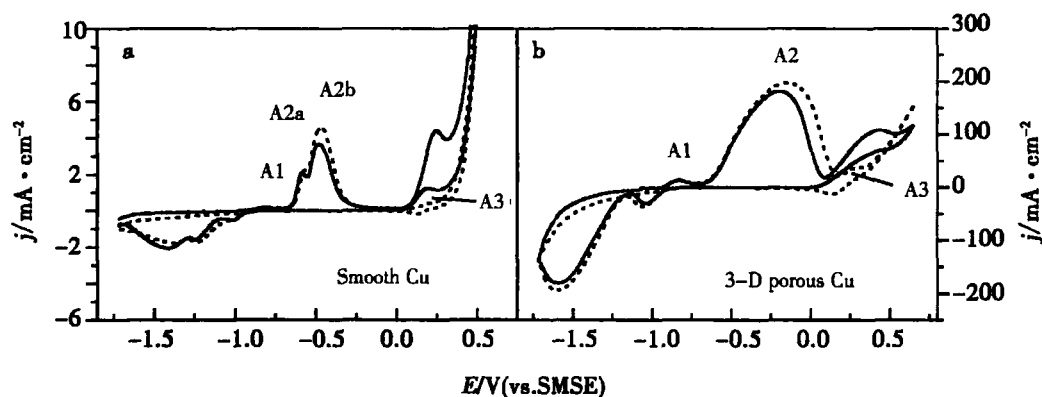


图 7 光滑和三维多孔铜薄膜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ 溶液 (.....) 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇溶液 (—) 中的 CV 曲线 扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 7 CV curves of the smooth and the porous copper electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ (.....) and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ methanol (—) solution scan rate $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

the porous copper film was electrodeposited in the base bath containing $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl} + 2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PEG}$, at $3.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 20

烈地吸附在电极表面,阻碍铜离子放电. 图 6 示出于基础镀液添加不同添加剂,电沉积多孔铜薄膜的 SEM 照片. 即如图 6a 所见,加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 后,其三维多孔铜薄膜的孔壁结构产生了很大变化,孔壁变得致密且无明显的枝晶,但仍有许多

微孔存在,增加 HCl 浓度,孔径还会有所增大 (图 6b). 如果镀液中同时含有 HCl 和 PEG ($2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$),则该薄膜的孔壁结构变得更加致密,其主孔径较之镀液仅含 HCl 的,减小了约 50 % (图 6c, d). 但若单独加入 PEG,则其主要作用是减小薄膜

的孔径,对铜枝晶的生长方式无太大影响(图 6e),这可能与 PEG 的表面活性抑制了氢气泡间的凝聚有关^[18].实验表明在高度阴极极化条件下,微量的 Cl^- 仍能显著改变铜沉积层的生长方式,并可与表面活性剂 PEG 产生一定的协同作用,使铜枝晶得以明显的细化,改变了孔壁的结构.

2.3 多孔铜薄膜电氧化甲醇的性能

多孔铜薄膜具有很高的孔隙率和很大的比表面,有利于电极上的电化学反应.图 7 分别示出光滑的和 3-D 多孔的铜电极(表观面积均为 0.25 cm^2) 在碱性溶液中电氧化甲醇的循环伏安曲线.从图 7a 可见,光滑铜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液中正向扫描(虚线)时,分别于 -0.75 V 、 -0.59 V 和 -0.48 V (vs. SMSE,下同)显示 3 个电流峰(A1、A2a、A2b),依次对应于 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 的氧化过程,析氧之前(0.1 V),还出现一个很弱的电流峰(A3),这是 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 的氧化^[19-21].而在含有 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲醇的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液中,对应的 A1 和 A2 的峰电流有所减小,但在 A3 的电位峰附近,却出现一个较大的氧化电流峰.Heli 等^[20]的研究表明,使用铜电极在碱性溶液中电氧化甲醇,该电极过程只有 Cu^+ 物种是电活性的,甲醇分子首先吸附在 Cu^+ 氧化物活性表面,然后被高电位下生成的 Cu^{2+} 物种氧化.

对比图 7a,使用三维多孔铜电极电氧化甲醇(图 7b),其伏安行为虽无本质的变化,但 CV 曲线显示的各氧化峰电流显著增加,而且与 Cu / Cu^+ 和 $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$ 相对应的两个氧化峰合并成一个较宽的峰.较之光滑铜电极,甲醇在多孔电极上氧化的峰电流增加了近 20 倍.显然三维多孔电极具有很高的比表面积,也含有更多的反应活性中心,有利于液相传质和电子转移过程.

3 结 论

应用阴极析氢气泡“模板”能够简便地电沉积制备三维多孔铜薄膜.当其它沉积参数恒定时,在 $1.0 \sim 8.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围内改变电流密度,薄膜的孔径基本不变;降低镀液温度或在镀液中添加 Na_2SO_4 或 PEG 等能够有效地降低薄膜的孔径和增加孔的密度;镀液中添加微量的 HCl 则能显著改变薄膜的孔壁结构,并可与 PEG 产生协同作用,进一步细化枝晶.三维多孔铜薄膜电极在碱性溶液中

具有较高的电氧化甲醇活性.

致谢:感谢浙江师范大学数学和物理学院方允樟教授、吴文慧同学在扫描电镜分析中提供的指导和帮助.

参考文献 (References):

- [1] Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams[J]. Prog Mater Sci, 2001, 46: 559 ~ 632
- [2] Brown IJ, Sotiropoulos S. Electrodeposition of Ni from a high internal phase emulsion (HIPE) template[J]. Electrochim. Acta, 2001, 46: 2711 ~ 2720
- [3] Nelson P A, Owen J R. A high-performance supercapacitor / battery hybrid incorporating templated mesoporous electrodes[J]. J. Electrochem. Soc., 2003, 150 (10): A1313 ~ A1317
- [4] Attard G S, Bartlett P N, Coleman N R B, et al. Mesoporous platinum film from lyotropic liquid crystalline phase[J]. Science, 1997, 278: 838 ~ 840
- [5] Sheela G, Pushpavanam M, Pushpavanam S. Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis[J]. Int J. Hydrogen Energy, 2002, 27: 627 ~ 633
- [6] Shin H C, Dong J, Liu M. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process[J]. Adv Mater, 2003, 15 (19): 1610 ~ 1613
- [7] Shin H C, Liu M. Copper foam structures with highly porous nanostructured walls[J]. Chem. Mater, 2004, 16: 5460 ~ 5464
- [8] Shin H C, Liu M. Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries[J]. Adv Funct Mater, 2005, 15: 582 ~ 586
- [9] Acharya A, Ulbrech J J. Note on the influence of viscoelasticity on the coalescence rate of bubbles and drops[J]. AIChE J., 1978, 24 (2): 348 ~ 351
- [10] Hahn P S, Slattery J C. Effects of surface viscosities on the stability of a draining plane parallel liquid film as a small bubble approaches a liquid-gas interface[J]. AIChE J., 1985, 31 (6): 950 ~ 956
- [11] Kristof P, Pritzker M. Effect of electrolyte composition on the dynamics of hydrogen gas bubble evolution at copper microelectrodes[J]. J. Appl Electrochem., 1997, 27: 255 ~ 265
- [12] Craig V S J, Ninham B W, Pashley R M. Effect of electrolytes on bubble coalescence[J]. Nature, 1993, 364 (22): 317 ~ 319
- [13] Miklavic S J. Deformation of fluid interfaces under double-layer forces stabilizes bubble dispersions[J].

- Phys Rev E, 1996, 54: 6551 ~ 6556
- [14] Deschenes L A, Barrett J, Muller L J, et al, Inhibition of bubble coalescence in aqueous solutions 1. electrolytes[J]. J. Phys Chem. B, 1998, 102: 5115 ~ 5119.
- [15] Hofmeier U, Yaminsky V V, Christenson H K Observations of solute effects on bubble formation [J]. J. Colloid Interface Sci, 1995, 174: 199 ~ 210.
- [16] Tantavichet N, Pritzker M D. Effect of plating mode, thiourea and chloride on the morphology of copper deposits produced in acidic sulphate solutions[J]. Electrochim. Acta, 2005, 50: 1849 ~ 1861.
- [17] Bonou L, Eyraud M, Denoyel R, et al Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements [J]. Electrochim. Acta, 2002, 47: 4139 ~ 4148.
- [18] Zahradnik J, Kuncova K G, Fialova M. The effect of surface active additives on bubble coalescence and gas holdup in viscous aerated batches[J]. Chem. Eng Sci, 1999, 54: 2401 ~ 2408.
- [19] Kang M C, Gewirth A A. Voltammetric and force spectroscopic examination of oxide formation on Cu () in basic solution [J]. J. Phys Chem. B, 2002, 106: 1211 ~ 1220.
- [20] Heli H, Jafarian M, Mahjani M G, Goble F. Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 4999 ~ 5006.
- [21] Paixão T R L C, Corbo D, Bertotti M. Amperometric determination of ethanol in beverages at copper electrodes in alkaline medium [J]. Anal. Chim. Acta, 2002, 472: 123 ~ 131.

Electrodeposition of Three-dimensional Porous Copper Films Using Hydrogen Bubbles as Template

SUN Ya-feng, N U Zhen-jiang*, CEN Shu-qiong, LI Ze-lin

(Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surfaces, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China)

Abstract: Using cathodic hydrogen bubbles as a template, the three-dimensional (3-D) porous copper films have been successfully electrodeposited from a bath of $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ and $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, effects of deposition parameters including temperature, current density and additives (Na_2SO_4 , HCl and Polyethylene glycol (PEG)) on the morphologies of the deposits have been systematically studied. SEM results showed that both the pore size and thickness of the pore walls decreased with cooling the electrolyte temperature or adding Na_2SO_4 or PEG into the bath when the other deposition parameters were fixed. With addition small amounts of HCl in the bath, the wall structures of the films could be profoundly changed by refining the copper grains and reducing the branch growth. HCl and PEG coexisting in the bath resulted in more compact structure in the pore wall. The cyclic voltammetry (CV) of electro-oxidation of methanol on the 3-D porous copper films in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH} + 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ methanol revealed that the current density peak of methanol oxidation reached about $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is larger almost 20 times than that on the smooth copper electrode.

Key words: Hydrogen bubble template, Electrodeposition, Porous copper